

LIGHT EMITTING COMPONENT COMPRISING ORGANIC LAYERS

Patent number: JP2004514257T

Publication date: 2004-05-13

Inventor:

Applicant:

Classification:

- international: **H01L51/50; H01L51/50; (IPC1-7):**
H05B33/14; H05B33/22

- european: H01L51/50E; H01L51/50G2; H01L51/50K

Application number: JP20020543714T 20011120

Priority number(s): DE20001058578 20001120;
WO2001DE04422 20011120

Also published as:

WO0241414 (A1)
US7074500 (B2)
US2004062949 (A1)
EP1336208 (A0)
DE10058578 (A1)

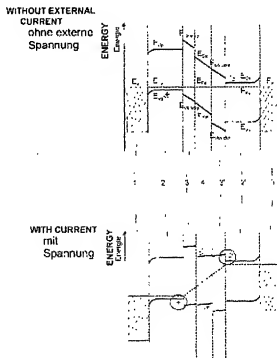
more >>

Report a data error here

Abstract not available for JP2004514257T

Abstract of correspondent: **WO0241414**

The invention relates to a light emitting component comprising organic layers, in particular to an organic light emitting diode. The component consists of at least one doped charge carrier transport layer (2), a light emitting layer (4) and contact layers (1, 5) and is characterised in that a blocking layer (3; 3') consisting of an organic material is provided between the charge carrier transport layer (2, 2') and the light emitting layer (4). According to the invention, the energy levels of the charge carrier transport layer are chosen in such a way that efficient doping is possible and the blocking layer nevertheless ensures that non-radiating recombination processes on the interface with the emitting layer are prevented.



Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2004-514257

(P2004-514257A)

(43) 公表日 平成16年5月13日 (2004.5.13)

(51) Int. Cl. ⁷

H05B 33/14

H05B 33/22

F I

H05B 33/14

H05B 33/22

H05B 33/22

A

B

D

テーマコード (参考)

3K007

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 44 頁)

(21) 出願番号 特願2002-543714 (P2002-543714)
 (36) (22) 出願日 平成13年11月20日 (2001.11.20)
 (35) 翻訳文提出日 平成15年5月19日 (2003.5.19)
 (36) 国際出願番号 PCT/DE2001/004422
 (37) 国際公開番号 W02002/041414
 (38) 国際公開日 平成14年5月23日 (2002.5.23)
 (31) 優先権主張番号 100 58 578.7
 (32) 優先日 平成12年11月20日 (2000.11.20)
 (33) 優先権主張国 ドイツ (DE)
 (31) 指定国 EP (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), AE, AL, AM, AT, AU, AZ, B, A, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, S, D, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW

(71) 出願人 503180100
 ノヴァレッド・ゲゼルシャフト・ミト・ベ
 シュレンクテル・ハフツング
 ドイツ連邦共和国、01069 ドレスデ
 ン、ツェレシャー・ヴェーク、17
 (74) 代理人 100069556
 弁理士 江崎 光史
 100092244
 弁理士 三原 恒男
 100093919
 弁理士 奥村 義道
 100111486
 弁理士 鍛冶澤 實

最終頁に続く

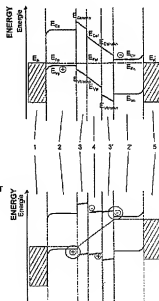
(54) 【発明の名称】 有機層を持つ発光素子

(57) 【要約】

【課題】 この発明は、有機層を持つ発光素子、特に有機発光ダイオードに関する。

【解決手段】 この素子は、すくなくとも一つの不純物を添加した荷電粒子伝導層 (2) と、一つの発光層 (4) と、二つの接点層 (1, 5) から成り、荷電粒子伝導層 (2, 2') と発光層 (4) の間に、有機物の材料から成る防御層 (3; 3') を配備していることを特徴とする。この発明により、荷電粒子伝導層のエネルギー準位は、効率的なドーピングが可能であるとともに、それにもかかわらず防御層が発光層との境界面で非放射再構成の発生を防止する作用を持つようを選択される。

WITHOUT EXTERNAL
CURRENT
ohne externe
Spannung



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

すくなくとも一つの不純物を添加した荷電粒子伝導層（２）と、一つの発光層（４）と、二つの接点層（１，５）から成る、有機層を持つ発光素子、特に有機発光ダイオードにおいて、荷電粒子伝導層（２）と発光層（４）の間に、有機物の材料から成る一つの防層（３）を備えていることを特徴とする素子。

【請求項 2】

前記の素子が、正孔を注入する一つの陽極（１）と、有機物の主要物質と受容体用のドーピング物質から成る、正孔を伝導するための一つの正孔伝導層（２）と、有機物の一つの第一の正孔側の防層（３）と、一つの発光層（４）と、有機物の一つの第二の電子側の防層（３'）と、有機物の主要物質とドナー用のドーピング物質から成る、電子を伝導するための一つの電子伝導層（２'）と、電子を注入するための一つの陰極（５）から構成されることを特徴とする請求項 1 に記載の素子。

【請求項 3】

陽極（１）と陰極（５）が金属であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の素子。

【請求項 4】

正孔伝導層（２）と、防層（３）と、発光層（４）から成る層の組み合わせが、多重に配備されていることを特徴とする請求項 1 から 3 までのいずれか一つに記載の素子。

【請求項 5】

発光層が複数の層から構成されていることを特徴とする請求項 1 から 4 までのいずれか一つに記載の素子。

【請求項 6】

陽極（１）と正孔伝導層（２）間および／または電子伝導層（２'）と陰極（５）間に、それぞれ接触を改善する層が配備されていることを特徴とする請求項 1 から 5 までのいずれか一つに記載の素子。

【請求項 7】

正孔伝導層（２）および／または電子伝導層（２'）における混合物のモル濃度が、ドーピング分子の主要物質分子に対する比に関して、1:100,000~5:1 の範囲にあることを特徴とする請求項 1 から 6 までのいずれか一つに記載の素子。

【請求項 8】

正孔伝導層（２）および／または電子伝導層（２'）と防層（３，３'）の層厚が、0.1 nm~50 μm の範囲にあることを特徴とする請求項 1 から 7 までのいずれか一つに記載の素子。

【請求項 9】

防層（３；３'）が、それらに対応する隣接するドーピングされた層よりも薄いことを特徴とする請求項 8 に記載の素子。

【請求項 10】

防層（３；３'）は、隣接するエネルギー状態に関して、多数荷電粒子が荷電粒子伝導層／防層の境界面で、少数荷電粒子が発光層／防層の境界面で、その大部分が押し止められるように、そのエネルギー状態が算定されていることを特徴とする請求項 1 から 9 までのいずれか一つに記載の素子。

【請求項 11】

防層（３；３'）の層厚は、それらに対応する隣接する伝導層（２；２'）における物質の荷電分子と電界発光層の荷電分子間におけるエキシプレックスの形成ならびにドーピングエージェントによる消光を防止するように算定されていることを特徴とする請求項 1 から 10 までのいずれか一つに記載の素子。

【請求項 12】

前記の層のエネルギー準位が、以下のとおり、

a) E_{VP} 、 E_{CP} は、正孔を伝導する混合層の主要物質の最高占有エネルギー準位（価電子帯に対応）と最低非占有エネルギー準位（伝導帯に対応）であり、

10

20

30

40

50

b) $E_{vblockp}$ 、 $E_{cblockp}$ は、正孔側の防御層の最高占有エネルギー準位（価電子帯）と最低非占有エネルギー準位（伝導帯）であり、

c) E_{velep} 、 E_{celep} は、電界発光層の（正孔注入側の）最高占有エネルギー準位（価電子帯）と最低非占有エネルギー準位（伝導帯）であり、

d) E_{vein} 、 E_{cein} は、電界発光層の（電子注入側の）最高占有エネルギー準位（価電子帯）と最低非占有エネルギー準位（伝導帯）であり、その際電界発光層がただ一つの層から成る典型的な場合には、 $E_{velep} = E_{vein}$ 、 $E_{celep} = E_{cein}$ であり、

e) $E_{vblockn}$ 、 $E_{cblockn}$ は、電子側の防御層の最高占有エネルギー準位（価電子帯）と最低非占有エネルギー準位（伝導帯）であり、

f) E_{vn} 、 E_{cn} は、電子を伝導する混合層の主要物質の最高占有エネルギー準位（価電子帯）と最低非占有エネルギー準位（伝導帯）であり、

その際、

g) $E_{vblockp} - E_{velep} < 0.3 \text{ eV}$; $E_{cblockn} - E_{cein} > 0.3 \text{ eV}$ 、

h) $E_{cblockp} > E_{celep}$; $E_{vblockn} < E_{vein}$ （室温で、数kTだけ、より大きい、またはより小さい値となる）、

i) $E_{vp} > E_{velep}$ または $E_{cn} < E_{cein}$ の場合、 $E_{vp} > E_{vblockp}$ または $E_{cn} < E_{cblockn}$ となる（室温で、数kTだけ、より大きい、または小さい値となる）、

と規定されることを特徴とする請求項1から11までのいずれか一つに記載の素子。

【請求項13】

前記のエネルギー準位が、前記の層を組み合わせた状態に関するものであることを特徴とする請求項12に記載の素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

この発明は、有機層を持つ発光素子、特に請求項1の上位概念にもとづく有機発光ダイオードに関する。

【0002】

【従来の技術】

有機発光ダイオードは、1987年にTang氏ほかによる低動作電圧の発表（C. W. Tang et al. Appl. Phys. Lett. 51(12), 913(1987)）以来、大画面ディスプレイの実現に関する有望な候補である。それらは、有機材料から成る連続した薄い（典型的には1nm～1μm）層から構成されており、それらの有機材料は、有利には真空中で蒸着させられるか、あるいは回転塗布法でポリマー構造にされている。それらは、金属層による電気的ボンディング後は、例えば、ダイオード、発光ダイオード、フォトダイオードならびにトランジスタのような、多様な電子素子または光電素子を構成し、これらは無機層を基本とする既成の素子とその特性を競い合っている。

【0003】

有機発光ダイオード（OLED）の場合には、外部電圧を印加した場合に接点から隣接する有機層への荷電粒子（片側から電子、別の側から正孔）の注入、それに続く活性領域における励起子（電子と正孔の対）の形成およびこれらの励起子の放射再結合により、光が発生し、発光ダイオードから放射される。

【0004】

無機物（珪素、砒化ガリウムのような半導体）を基本とする従来の素子に対する有機物を基本とするこのような素子の利点は、非常に大きな面を持つ素子、すなわち大きな表示素子（ディスプレイ、スクリーン）を製造することができることにある。有機母材は、無機材料に対して比較的安価である（材料ならびにエネルギーコストが少ない）。さらに、こ

これらの材料は、無機材料に対して処理温度が低いおかげで、柔らかい基板上に塗布することができ、このことはディスプレイおよび照明技術における非常に多くの新規な応用を開くものである。

【0005】

このような素子の基本構造は、以下の中の一つまたは複数の層から成る構造である。

【0006】

1. 支持体、基板
 2. 正孔注入（正極）の、大抵は透過な基板電極
 3. 正孔注入層
 4. 正孔伝導層（HTL）
 5. 発光層（EL）
 6. 電子伝導層（ETL）
 7. 電子注入層
 8. 電子注入（負極）の被覆電極、大抵は小さな仕事関数を持つ金属
 9. 周囲環境による影響を排除するための金属被膜
- 大抵は幾つかの層（2., 5. および 8. を除く）が省略されるか、あるいは一つの層が複数の特性を合わせ持つのが、一般的である。

【0007】

米国特許第 5093698 号明細書において、導電率を高めるために、正孔伝導および／または電子伝導層に別の有機物分子をドーピングすることが開示されている。しかし、このアプローチに対しては、もはや追加の研究は行われていない。

【0008】

OLED の電気的な特性（すなわち特に動作電圧および発光効率）の改善のための他の周知のアプローチは、次のとおりである。

【0009】

- 1) 発光層の改善（新規な材料）[Hsieh 氏ほかの米国特許第 5674635 号]
- 2) 基質材料とドーピングエージェントから成る発光層の形成、その際基質からドーピングエージェントへのエネルギー移行が発生し、励起子の放射再結合がドーピングエージェント上だけで起こる、[Tang 氏ほかの米国特許第 4769292 号、米国特許第 5409783 号、H. Vestweber 氏と W. Riess 氏による Synthetic Metal, 91 (1997) 誌の 181~185 ページの「Highly efficient and stable organic light-emitting diodes」]
- 3) 複数の有利な特性（導電率、層構造）を一体化させたポリマー（回転塗布可能な）または低分子系（蒸着可能な）の材料、または様々な材料の混合物からこれらを製造する（特にポリマー層の場合）[Morl 氏ほかの米国特許第 5281489 号]
- 4) エネルギー状態が階段的な値をとる複数の層を利用するか、または複数の物質から成る相応の混合物を利用することによる、有機層への荷電粒子の注入の改善 [Fuji 氏ほかの米国特許第 5674597 号、米国特許第 5601903 号、Sato 氏ほかの米国特許第 5247226 号、Tomimaga 氏ほかの「Appl. Phys. Lett. 70 (6), 762 (1997)」, Egusa 氏ほかの米国特許第 5674597 号]
- 5) より適した材料を伝導層に混合することによる伝導層の伝導特性の改善。その際、例えば正孔層内でのドーピングエージェント／混入物上における伝導が発生する（荷電粒子の伝導が基質材料の分子上で起こる前述のドーピング法と異なる）[Y. Hamada 氏ほかの欧州特許公開第 961330 号]

【0010】

実際に既に長い期間にわたって広く利用されている、無機材料を基本とする発光ダイオードと異なり、これまで有機素子は、相当に高い電圧で動作させなければならなかった。それに関する原因は、接点から有機層への荷電粒子の不適切な注入と荷電粒子伝導層の比較

的悪い導電率と移動度にある。按点材料／荷電粒子伝導層の境界面には、動作電圧を相当に高めることとなるポテンシャル障壁が出来ている。この対策としては、米国特許第5093698号明細書に図示されているように、隣接する有機層へ電子を注入するのにより高いエネルギー準位（より低い仕事関数）を持つ接点材料、あるいは隣接する有機層へ正孔を注入するのにより低いエネルギー準位（より高い仕事関数）を持つ接点材料を利用することが可能である。第一の場合には、対応する金属の極度の不安定性と反応性が、第二の場合には、この接点材料の低い透明度が不利に働く。そのため、実際には目下のところ、正孔に関する注入接点としてほぼもっぱら、インジウム－錫酸化物（ITO）が用いられているが、その仕事関数は依然として低すぎる（透明な縮退半導体）。電子の注入のためには、アルミニウム（Al）、フッ化リチウム（LiF）の薄い層と組み合わせたアルミニウム、マグネシウム（Mg）、カルシウム（Ca）またはマグネシウムと銀（Ag）の混合層のような材料が用いられている。

【0011】

米国特許第5093698号明細書には、不純物を添加した荷電粒子伝導層（受容体分子の混入によるHTLのp型ドーピング、ドナー分子の混入によるETLのn型ドーピング）を利用することが記載されている。この目的でのドーピングにおいては、ドーピング物質を層に混入することによって、二つの関与する物質の一つから成る純粋な層と比較して、その層における荷電粒子密度の平衡状態を向上し、そのことは隣接する接点層からその混合層への導電率の改善と荷電粒子の注入の改良という形で現れるということの意味するものである。だが、依然として荷電粒子の伝導は、基質分子上で起こっている。米国特許第5093698号明細書によると、接点材料との境界面における注入層として、不純物を添加した層が用いられ、それらの間には（あるいは一つの不純物を添加した層だけを用いる場合には、別の接点に隣接して）発光層がある。ドーピングによって高められた荷電粒子密度の平衡状態とそれと関連したエネルギー帯のわずかににより、荷電粒子の注入が緩和される。米国特許第5093698号明細書によると、有機層のエネルギー状態（最高占有分子軌道[HOMO]のまたは最高エネルギーの価電子帯エネルギー、最低非占有分子軌道[LUMO]のまたは最低エネルギーの伝導帯エネルギー）は、ETLからの電子も、HTLからの正孔も追加の障壁も無くELに注入することができる状態にあり、そのことはHTL材料の非常に高いイオン化エネルギーとETL材料の非常に低い電子親和力を必要とするものである。ただし、このような材料は、極端に強い受容体あるいはドナーが必要なので、非常にドーピングが難しく、その結果この条件は、現実に入手可及な材料に関して、両面上においては完全には満たすことはできない。そこで、この条件を満たさないHTLまたはETL材料を用いる場合には、電圧の印加時に発光層（EL）との境界面の伝導層で荷電粒子が蓄積されることとなる。このような蓄積は、例えば、エキシプレックス（これはHTLまたはETLにおける荷電粒子とELにおける反対の荷電粒子から成る）の形成によって、基本的に境界面における励起子の非放射再結合を促進してしまう。そのようなエキシプレックスは、大部分が非放射再結合し、その結果エキシプレックスの形成は、非放射再結合のメカニズムを表すものである。さらに、ドーピングしたHTLまたはETLを用いる場合、ドーピングした材料においてはデバイの遮蔽距離が非常に小さく、そのため境界面近辺では荷電粒子密度が非常に高くなるので、エキシプレックスの形成の問題が深刻となる。そのほか、ELのすぐ近くのドーピングエージェントは、例えばフォルスターのエネルギー移動によって、蛍光の消滅につながるものである。

【0012】

各発光層における荷電粒子の平衡状態を改善するためのOLEDの防壁層は、文献により知られている。その機能は、荷電粒子が発光層から離れるのを防止することにある。したがって、発光層における電子の場合、その条件は、電子の防壁層（この層は、発光層と正孔伝導層の間にある）のLUMOが明らかに発光層のLUMOより上にあり、この防壁層は、その次の正孔伝導層への電子のトンネリングがもう起こらない厚さに形成しなければならないということである。発光層の正孔に関して、HOMOのエネルギーに関して同じ論証が成り立つ。それに関する例は、Jpn. J. Appl. Phys. 39 (2

10

20

30

40

50

000), Part 2, No. 8A のページ L828~L829 にある M. J. Yang と T. Tsutsui 両氏の「Use of Poly (9-vinylcarbazole) as host material of Iridium complexes in high-efficiency organic light-emitting devices」、Appl. Phys. Lett. 75 (1999) 7 のページ 888~890 にある R. S. Deshpande 氏ほかの「White-light-emitting organic electroluminescent devices based on interlayer sequential energy transfer」、Jpn. J. Appl. Phys. 35 (1996), Part 1, No. 9A のページ 4813~4818 にある M. Hamaguchi と K. Yoshino 両氏の「Color-variable emission in multilayer polymer electroluminescent devices containing electron blocking layer」に見える。特別な青色 OLED の製造に関しては、適切な防御層を選択することとそれによって考えられる放射領域を限定することは、特に意味があることである。

【0013】

有機放射材料と低いイオン化エネルギーを持つ不純物を添加していない伝導材料間でのエキシプレックスの形成に関する指摘は、Appl. Phys. Lett. 72 (1998) 6 のページ 636~638 にある K. Itano 氏ほかの「Exciplex formation at the organic solid-state interface: yellow emission in organic light-emitting diodes using green-fluorescent tris (8-Quinololinolato) aluminium and hole-transporting molecular materials with low ionization potentials」、Adv. Mater. 11 (1999) 4 のページ 283~285 にある T. Noda 氏ほかの「A blue-emitting organic electroluminescent device using a novel emitting amorphous molecular material, 5, 5'-bis (Dimesitylboryl)-2, 2'-bithiophene」にある。後者には、この作用を低減させるための防御層の利用が示されているが、ただし不純物を添加した伝導層に関連したものではない。HOMO が低いところにある材料は p 型にドーピングし難いが、HOMO が高いところにある材料は発光層の境界面においてエキシプレックスの形成を促進するという、基本的なジレンマは、これまで専門の文献には開示されていない。そのため、この問題の解決法を提案する特許も無い。

【0014】

【発明が解決しようとする課題】

この発明の課題は、低減した動作電圧で動作させることができ、向上した発光効率を有する、不純物を添加した荷電粒子伝導層を基本とする発光素子を提示することにある。

【0015】

【課題を解決するための手段】

この課題は、この発明にもとづき、請求項 1 の上位概念に挙げられた特徴と組み合わせて、不純物を添加した荷電粒子伝導層と発光層との間に、有機材料から成る防御層を配備することによって解決され、その際この防御層は、特に発光層の境界面におけるエキシプレックスの形成による、非放射再結合チャネルの発生を防止する特性を持つものである。有利には、防御層、荷電粒子伝導層および発光層のエネルギー状態を、以下のとおり互いに整合させることによって、この素子が実現される（符号の説明と図 3 を参照）。

【0016】

a) p 型にドーピングされた正孔伝導層 (2) と正孔側の防御層 (3) に関する条件:

$E_{vp} > E_{vblockp}$ (正孔の注入/伝導層の最高占有分子エネルギー単位 [価電子帯における HOMO] $>$ 正孔側の防御層の HOMO エネルギー単位)

b) n 型にドーピングされた電子伝導層 (2') と電子側の防御層 (3') に関する条件:

$E_{cn} < E_{cblockn}$ (電子の注入/伝導層の最低非占有分子エネルギー単位 [伝導帯または LUMO] $<$ 電子側の防御層の LUMO エネルギー単位)

c) 正孔側の防御層 (3) と発光層 (4) に関する条件:

$E_{vblockp} - E_{vel} < 0.3 \text{ eV}$ (正孔側の防御層の HOMO エネルギー単位 - 発光層の HOMO エネルギー単位 $< 0.3 \text{ eV}$)

d) 電子側の防御層 (3') と発光層 (4) に関する条件:

$E_{cblockn} - E_{cel} > -0.3 \text{ eV}$ (電子側の防御層の LUMO エネルギー単位 - 発光層の LUMO エネルギー単位 $> -0.3 \text{ eV}$)

この場合、前記の値の偏差は、常に素子の動作温度における数 kT に相当するものとすることができる (数 kT とは、 $5 kT$ まで、すなわち室温において約 5.25 meV を意味する)。

【0017】

荷電粒子伝導層は、有機物または無機物の物質 (ドーピングエージェント) の混合物によってドーピングされる。その際、多数荷電粒子伝導状態のエネルギー状態は、与えられたドーピングエージェントにおいて、効率的なドーピングが可能であるように (基質からドーピングエージェントへの出来るだけ完全な電荷移動が起こるように) 選択される。この発明では、防御層は、素子の荷電粒子伝導層と発光層間にあり、発光層では素子を流れる電流によって注入される荷電粒子の電気エネルギーから光への変換が行われる。この発明では、防御層の物質は、印加される電圧 (動作電圧の方向) に対して、そのエネルギー単位のために防御層内の発光層との境界面において多数荷電粒子 (HTL 側: 正孔、ETL 側: 電子) の蓄積が発生しないように選択される。効率的にドーピングできることに関する要求条件と同時にこの条件を実現するには、伝導層から防御層への荷電粒子の注入に対するエネルギー障壁を甘受することになる。

【0018】

その点では、このアプローチは、Ogura 氏ほかの欧州特許公開第 1017118 号明細書が示す「その特許にリストアップした実施例のどれも前述の条件を満足しない」とことは明らかに異なる。それに対応して、そこで言及されている発光ダイオードもまた、動作電圧に関しても効率性に関しても、明らかに我々が示した実施例よりも劣るものである。欧州特許公開第 1017118 号明細書で提案された防御層は、少数荷電粒子の注入を防止するためだけに作用するものである。その作用は、我々が提案した防御層でも果たすることができる、すなわちそれは、発光層/防御層の境界層で少数荷電粒子を効率的に押し止めるという条件をさらに満足するものである。そのため、この素子の有利な実施形態においては、防御層と発光層のエネルギー単位は、以下の条件を満たすものである。

【0019】

a) 正孔側の防御層 (3) と発光層 (4) に関する条件:

$E_{cblockp} > E_{cnl}$ (正孔側の防御層の LUMO エネルギー単位 $>$ 発光層の LUMO エネルギー単位)

b) 電子側の防御層 (3') と発光層 (4) に関する条件:

$E_{vblockn} < E_{vel}$ (電子側の防御層の HOMO エネルギー単位 $<$ 発光層の HOMO エネルギー単位)

さらに、この特許の素子に関しては、防御層が突き抜けられるほど薄い場合に、不純物を添加した伝導層のエネルギーギャップを、発光層から不純物を添加した伝導層自身への少数荷電粒子の注入が不可能であるように、大きく選ぶのが有利である。このことは、この発明にもとづき、以下の条件を満足することによって達成される。

【0020】

a) p 型にドーピングされた正孔伝導層 (2) と発光層 (4) に関する条件:

10

20

30

40

50

$E_{cp} > E_{ce1}$ (正孔の注入／伝導層のLUMO>発光層のLUMOエネルギー準位)

b) 電子側の防御層(3')と発光層(4)に関する条件:

$E_{vn} < E_{ve1}$ (電子の注入／伝導層のHOMOエネルギー準位<発光層のHOMOエネルギー準位)

この発明によるOLEDの構造の有利な実施形態は、以下の層を含むものである。

【0021】

1. 支持体、基板
2. 正孔注入(陽極=正極)の、有利には透明な基板電極
3. p型にドーピングされた正孔注入／伝導層
4. 周りの層のエネルギー状態に適合したエネルギー状態を持つ材料から成る正孔側の防御層(典型的には上記3.のp型にドーピングされた層より薄い)
5. 発光層
6. 周りの層のエネルギー状態に適合したエネルギー状態を持つ材料から成る、より薄い電子側の防御層
7. 強くn型にドーピングされた電子注入／伝導層
8. 電子注入(陰極=負極)の被覆電極、大抵は低い仕事関数を持つ金属
9. 周囲環境による影響を排除するための金属被膜

この発明では、防御層の物質は、印加される電圧(動作電圧の方向)に対して、そのエネルギー準位のために発光層(EL)に荷電粒子を効率的に注入でき、ELの境界面において、エキシプレックスの形成のような非放射再結合は不可能であるが、ELの荷電粒子を当該の二番目の層には注入できないように選択される。これは、この発明にもとづき、防御層の物質は、印加される電圧(動作電圧の方向)に対して、そのエネルギー準位のために多数荷電粒子(正孔側:正孔、電子側:電子)は、主に不純物を添加された荷電粒子伝導層／防御層の境界層で押し止められるが、少数荷電粒子は発光層／防御層の境界層で効率的に押し止められるように選択されるということ意味する。

【0022】

注入／伝導層と発光層のエネルギー状態は、既に一方の側で互いに適合しているため、防御層を一つだけ用いる場合においても、この発明の意義はある。また、場合によっては、片側(正孔または電子の伝導側)だけをドーピングすることもできる。さらに、層3と7における荷電粒子注入と荷電粒子伝導の機能を複数の層に分割することができ、そのうちの少なくとも一つはドーピングされる。ドーピングのモル分率は、典型的には1:100~1:10000の範囲内にある。ドーピングエージェントが基質分子よりはるかに小さい場合には、例外的にドーピングエージェントをその層の基質分子より多くすることができる(5:1まで)。ドーピングエージェントを有機物または無機物とすることができる。防御層の典型的な層厚は、1nm~20nmまでの範囲にあるが、場合によってはより厚くすることができる。典型的には、防御層は、対応する隣接するドーピングされた層よりも薄いものである。防御層の層厚は、対応する隣接する混合層における物質の荷電分子と電界発光層の荷電分子間のエキシプレックスの形成とドーピングエージェント自身による消光を防止するのに十分な大きさでなければならない。

【0023】

まとめると、この発明による機能は、以下のとおり記述できる。有機物の伝導材料(ここでは正孔側についてだけ記述するが、HOMOとLUMOの概念を入れ替えば電子側についても同様のことが言える)を効率的にp型にドーピングできるようにするためには、そのイオン化ポテンシャルを比較的低くしなければならず、そのことによって伝導層と発光層間のHOMO間隔が大きくなる。効率的なドーピングの結果は、その層においてはすべてのドーピングエージェントが完全にイオン化した状態にあるということである(p型のドーピングの場合には、ドーピングエージェント、受容体が、すべてマイナスの電荷を持つ)。そのため、発光層から伝導層のドーピングエージェントへの電子の注入は、もはや不可能となる。効率的なドーピングにおいてはもはや存在しない欠点、すなわち伝導層

における電荷を持たないドーピングエージェントを、Ogura 氏ほかの欧州特許公開第1017118号明細書の特許で取り上げているということである。そこでは、発光層から正孔伝導層への電子の注入を防止するための防壁層によって、それを解決している。それと違って、ここで提案している解決法では、防壁層は、主にエキシプレックスの形成を防止するものであるが、(Ogura 氏ほかの欧州特許公開第1017118号明細書の特許とは異なり) 荷電粒子に対するトンネリングの障壁になってはならないので、防壁層を極端に薄く選択している。

【0024】

【発明の実施の形態】

以下において、この発明を実施例にもとづきさらに詳しく説明する。

【0025】

図1では、陽極(E_A)、強くp型にドーピングされた正孔注入/伝導層(E_{VP} , E_{CP} , E_{FP})、電界発光層(E_{VEL} , E_{CEL} , E_{FEL})、強くn型にドーピングされた電子注入/伝導層(E_{VN} , E_{CN} , E_{FN})および陰極から構成される、理論的に理想の構造が表されている。電圧が印加された(陽極をプラスの極性とした)場合、陽極からは正孔が、陰極からは電子が発光層の方向に注入される。p型にドーピングされた層の発光層との境界面には正孔にとつての障壁は出現せず($E_{VP} < E_{VEL}$)、同様にn型にドーピングされた層の発光層との境界面には電子にとつての障壁は出現せず($E_{CN} > E_{CEL}$)、ならびに発光層のp型にドーピングされた層またはn型にドーピングされた層との境界面には電子または正孔にとつての高い障壁があるので($E_{CEL} < E_{CP}$ または $E_{VEL} > E_{FN}$)、荷電粒子(電子と正孔)は、発光層に集まり、そこでそれらは効率的に励起子(Exciton)を形成し、放射再結合することができる。現実的には、これらの層は、多数の部分的に対立する性質を一体化しなければならぬので、上記のパラメータを持つ層の組み合わせは、今日まで発見されておらず、もしかすると発見されることはないかもしれない。実現可能な層構成は、図2(模式的なエネルギー状態)に示したようなものである。

【0026】

有機物の材料(四フッ化テトラシアノキノジメタン F_4-TCNQ)をp型にドーピングするためのこれまでもっとも良く知られた有機物の受容体は、そのエネルギー準位 $E_{CP,dot}$ のために、およそ $E_{VP} = -5.0 \sim -5.3$ eVの価電子帯のエネルギー状態を持つ材料を効率よくドーピングすることができる。電界発光を生起させるために最も用いられている材料のアルミニウムトリキノリネート(Alq_3)は、 $E_{VEL} = -5.65$ eVの価電子帯のエネルギー状態を持つ。そのため、p型にドーピングされた層に導入された正孔は、電界発光層との境界でブロックされる($E_{VP} > E_{VEL}$)。緑色または青色の発光材料の伝導帯は、価電子帯からは非常に大きく乖離しているので(エネルギーギャップ、 $E_{CEL} - E_{VEL}$ が大きい)、n型にドーピングされた層と発光層との間の境界面に關しても、同じことが起こる($E_{CN} < E_{CEL}$)。しかし、もっぱら良好な変換効率を実現するためには、電子に対しては発光層からp型層に、そして正孔に対しては発光層からn型層に渡る時のエネルギー状態は、前に理論的に理想的な場合で述べたように、電子または正孔がそこにおいても効率的にブロックされるような状態でなければならない($E_{CEL} < E_{CP}$ あるいは $E_{VEL} > E_{FN}$)。しかし、そのために、電圧が印加された場合に、ドーピングされた層の発光層との境界面において荷電粒子が蓄積されるという結果となる。境界面の両側で相反する電荷が蓄積した場合、例えばエキシプレックスの形成により、非放射再結合が益々発生し、それはまた電気エネルギーから光エネルギーへの変換効率を低減させるものである。すなわち、この層構造を持つLEDにおいては、ドーピングによって動作電圧を低減できるが、ただ効率を犠牲にしてしまうものである。

【0027】

この発明にもとづき、防壁層と組み合わせ、ドーピングされた注入/伝導層を持つOLEDによって、従来の構造の欠点は防止される。図3は、相応の構成を示している。この

10

20

30

40

50

場合、正孔注入／伝導層と発光層との間には、正孔側の防御層である別の層がある。この層を選択する上で最も重要な条件は、 $E_{vblockp} - E_{vel} < 0.3 \text{ eV}$ であり、これによって正孔は、正孔伝導防御層／発光層の境界面でブロックされることはなくなる。さらに、 $E_{cblockp} > E_{cel}$ でなければならない、これによって電子は、発光層から出ることができなくなる。同様に、ならびに同じ論理により、電子側においては、 $E_{cblockn} - E_{cel} > -0.3 \text{ eV}$ ならびに $E_{vblockn} < E_{vel}$ でなければならない。現実の材料に関しては、 $E_{vp} > E_{vel}$ ならびに $E_{cn} < E_{cel}$ である場合においてのみ、効率的なドーピングが可能なので、したがって正孔は、p型にドーピングされた層／正孔側の防御層の境界面と発光層／電子側の防御層の境界面で、電子は、n型にドーピングされた層の電子側の防御層との境界面と発光層の正孔側の防御層との境界面で僅かにブロックされるだけである。そのため、異なる極性の荷電粒子が、それぞれ防御層の厚さによって空間的に分離される。若干の単分子膜によっても、この分離は、非常に効率的にエキシプレックスの形成を防止するので、この防御層に対しては数nmの非常に小さな層厚で十分である。この構成の別の利点は、発光層の励起子の直ぐ近くにドーピングエージェントは、もはや存在しないということであり、その結果ドーピングエージェントによって発光が阻害されるということは、起こりえないこととなる。

【0028】

この構成は、以下の利点の特徴とするものである。

【0029】

- ・低い動作電圧でも発光層に二種類の高い荷電粒子密度
- ・陽極および陰極からp型およびn型にドーピングされた荷電伝導層への荷電粒子の優れた注入
- ・ドーピングされた層における優れた導電率
- ・防御層の厚さが小さいことによる防御層におけるほんの僅かな電圧損
- ・異なる極性の荷電粒子を空間的に分離したことにより、エキシプレックスの形成が無いこと
- ・ドーピングエージェントによる消光が無いこと

これら全体で、この層構造を持つOLEDに関して、低い動作電圧での高い変換効率をもたらすものである。その場合、発光層には、励起子の再結合率を向上させる、文献で周知の混合層、あるいはより高い量子効率を持つ同様に周知の燐光を発する材料系も利用可能である。この発明においては、上述の防御層（一層だけ）と組み合わせて、片側（正孔または電子側）だけにドーピングした層を用いることもできる（図4）。

【0030】

この発明にもとづく層の組み合わせは、必然的に正孔側において、伝導エネルギー準位を段階的に引き上げる $E_A < E_{vp} < E_{vblockp}$ 、あるいは電子側において、伝導エネルギー準位を段階的に引き下げる $E_K < E_{cn} < E_{cblockn}$ 結果となる。この発明による（上述したいこと）の構造のエネルギー準位関係は、以下の理由から選択されている。接点から伝導層への注入障壁の問題は、ドーピングされた層のエネルギー帯の歪とそれによるトンネル効果による注入によって解決され、その結果エネルギー準位はそれに関して大きく関係することがなくなった。防御層のエネルギー準位はエキシプレックスの形成を防止する働きを持つ一方、ドーピングする層のエネルギー準位は、入手可能なドーピングエージェントの性能限界のために上述したとおりを選択される。

【0031】

ここでは、有利な実施例として、正孔側だけにp型にドーピングされた注入／伝導層と防御層から成る組み合わせを用いた解決法を示す。このOLEDは、以下の層構成を持つ。

【0032】

1. 陽極：インジウム－錫酸化物（ITO）
2. p型にドーピングされた層： $F_4\text{-TCNQ}$ を50：1でドーピングした100nmのスターバーストTDATA
3. 正孔側の防御層：10nmのトリフェニルジアミン（TPD）

10

20

30

40

50

4. 電界発光する、(この場合は)従来の電子伝導層: 65 nmの Alq_3
5. 陰極: アルミニウムと組み合わせた 1 nmの LiF (LiF は接点における注入を改善するものである)

混合層 (2.) は、混合物の蒸着法により真空中での蒸着処理で製造される。基本的に、そのような層は、例えば、物質を重ねて蒸着した後、場合によっては温度を制御して物質を互いの中に拡散させる方法、あるいは真空中または真空中で混合済みの物質を更に積層する (例えば、回転塗布する) 方法のような、別の方法でも製造することができる。同様に、防層は、真空中で蒸着されるが、他の方法、例えば真空中または真空中で回転塗布する方法でも製造可能である。

【0033】

HOMOおよびLUMOエネルギーのエネルギー状態は、次のとおりである。

【0034】

1. ITO仕事関数: $E_A \approx -4.6 \text{ eV}$ (調製に非常に依存する)
2. TDATA: $E_{VP} = -5.1 \text{ eV}$, $E_{CP} \approx -2.6 \text{ eV}$
3. TPD: $E_{Vblockp} = -5.4 \text{ eV}$, $E_{Cblockp} = -2.3 \text{ eV}$
4. Alq_3 : $E_{Vei} = -5.65 \text{ eV}$, $E_{Cei} = -2.9 \text{ eV}$
5. Al : $E_K = -4.3 \text{ eV}$

この構成では、 $E_{Vblockp} - E_{Vei} < 0.3 \text{ eV}$ (差は 0.25 eV)、 $E_{Cblockp} > E_{Cei}$ (0.6 eV)、および $E_{VP} > E_{Vblockp}$ (0.3 eV) という要求条件が満たされている。この有利な実施形態においては、正孔伝導層のLUMO (TDATA E_{CP}) は、明らかに発光層のLUMO (Alq_3 E_{Cei}) より高い (0.3 eV)。しかし、このことは、電子が薄い防層を通過して発光層から正孔伝導層にトンネリングできないようにするためには、必ずしも無条件に有利なことではない。このOLEDは、 5 cd/A の効率を持ち、 3.4 V で 100 cd/m^2 の発光を示す。ドーピングしない層のTDATAの場合、約 7.5 V でようやく 100 cd/m^2 が得られる。しかし、上述のようなOLEDの場合、TPD防層が無いと、 100 cd/m^2 とするには 8 V が必要で、効率が10ポイント悪い特性値となる。この実施例は、動作電圧と発光効率の最適化に関して、ドーピングされた伝導層と防層の組み合わせがいかに有効であるかを示すものである。

【0035】

この発明にもとづく素子の別の実施形態は、発光層にさらに追加してより少ない量 ($0.1 \sim 50\%$) の発光染料を混ぜることにある (この混入は、この特許の意味におけるドーピングではないが、文献にはドーピングとしても呼ばれており、そのためこの混入物を「発光ドーピングエージェント」と称する)。これは、例えば上記の実施例における Alq_3 のキナクリドン、またはCTTA (トリカルバゾリルトリフェニルアミン)、BCP (バクブプロイン)、CBP (ジカルバゾールビフェニール) とその同等物のような基質材料における $Ir(ppp)_3$ (トリ2-フェニルピリジン-イリジウム) のような三重項-発光体である。この三重項-発光体に関しては、その発光ドーピングエージェントの濃度は、通常 1% より大きい。この材料の組み合わせに関しては、防層によって、防層の材料と発光ドーピングエージェント間におけるエキシプレックスの形成が防止されなければならない。すなわち、防層の材料と基質の材料の分子における電子-正孔対から成るエキシプレックスの形成は、多数荷電粒子が直接 (すなわち防層分子と発光ドーピングエージェント分子における電子-正孔対から成るエキシプレックスの形成が無くても) 発光ドーピングエージェントの方に状態の移行が可能である限りにおいて、起こりうるものであり、そのことを利用して防層分子/基質分子におけるエキシプレックスの形成を防止する。そのため、防層の発光層との接合に関するエネルギー的な条件として、発光ドーピングエージェントのHOMOとLUMOのエネルギー準位の位置は、重要である。

【0036】

- a) 正孔側の防層 (3) と発光ドーピングエージェントを持つ発光層 (4) に関する条

10

20

30

40

50

件：

$E_{vblockp} - E_{vcl dot and} < 0.3 \text{ eV}$ (正孔側の防層のHOMOエネルギー準位－発光層の発光ドーピングエージェントのHOMOエネルギー準位 $< 0.3 \text{ eV}$)

b) 電子側の防層 (3') と発光ドーピングエージェントを持つ発光層 (4) に関する条件：

$E_{cblockn} - E_{cel} > -0.3 \text{ eV}$ (電子側の防層のLUMOエネルギー準位－発光層の発光ドーピングエージェントのLUMOエネルギー準位 $> -0.3 \text{ eV}$)

【図面の簡単な説明】

【図1】理論的に理想の不純物を添加したOLED構造

10

【図2】実際に存在する、防層を持たない不純物を添加したOLED

【図3】防層を持つ不純物を添加したOLED

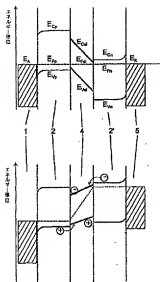
【図4】不純物を添加した防層を持つ、正孔側だけに不純物を添加したOLED

【符号の説明】

E_A	陽極の仕事関数	
E_{vp}	正孔の注入／伝導層の最高占有分子エネルギー準位 (価電子帯におけるHOMO)	
E_{cp}	正孔の注入／伝導層の最低非占有分子エネルギー準位 (伝導帯またはLUMO)	
$E_{cp dot}$	p型にドーピングされた材料 (受容体) のLUMOエネルギー準位	20
E_{fp}	p型にドーピングされた層のフェルミ準位	
$E_{vblockp}$	正孔側の防層のHOMOエネルギー準位	
$E_{cblockp}$	正孔側の防層のLUMOエネルギー準位	
$E_{fblockp}$	正孔側の防層のフェルミ準位	
E_{vel}	発光層のHOMOエネルギー準位	
E_{cel}	発光層のLUMOエネルギー準位	
E_{fel}	発光層のフェルミ準位	
$E_{vblockn}$	電子側の防層のHOMOエネルギー準位	
$E_{cblockn}$	電子側の防層のLUMOエネルギー準位	
$E_{fblockn}$	電子側の防層のフェルミ準位	30
E_{vn}	電子の注入／伝導層のHOMOエネルギー準位	
E_{cn}	電子の注入／伝導層のLUMOエネルギー準位	
E_{vndot}	n型にドーピングされた材料 (ドナー) のHOMOエネルギー準位	
E_{fn}	電子の注入／伝導層のフェルミ準位	
E_K	陰極の仕事関数	
1	陽極	
2	正孔伝導層	
2'	電子伝導層	
3	正孔側の防層	
3'	電子側の防層	40
4	発光層	
5	陰極	
6	電子伝導／発光層	

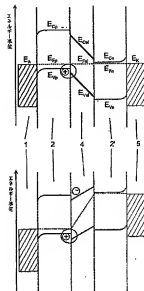
【 例 1 】

外部電圧を
印加しない
場合



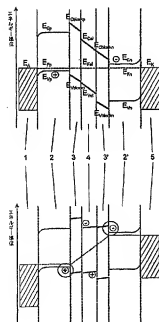
【图 2】

外部電圧を
印加しない
場合



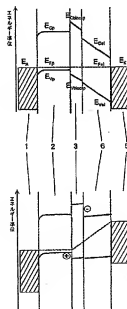
【图 3】

外部電圧を
印加しない
場合



【图 4】

外部電圧を
印加しない
場合



WO 02/41414 A1



- (81) Zustimmungswort (anworts): AT, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BE, BG, CH, CN, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IL, IN, IT, JP, KR, KZ, LC, LI, LU, LT, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MC, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SE, SG, SI, SK, SL, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VC, ZA, ZM.
- (86) Zustimmungswort (anworts): europäisches Patent (EP, DE, CH, CY, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IT, LT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).
- Verfälschung:**
 — mit inaktiven oder inaktiven
 — vor Ablauf der für die Wirkung der Ansprüche geltenden
 Frist. Eingeführung wird verweigert, falls die Wirkung
 eintrifft.
- Zur Fälligkeit der Zustimmungswörter und der weiteren
 Änderungen wird auf die Erläuterungen ("Zusätzliche Hinweise zu
 Inhalt und Abgrenzung") am Anfang jeder einzelnen Ausgabe
 der PCT-Dokumente verwiesen.*

WO 02/41414

PCT/DE01/04422

Lichtemittierendes Bauelement mit organischen Schichten

Beschreibung

- 5 Die Erfindung betrifft ein Licht emittierendes Bauelement mit organischen Schichten, insbesondere eine organische Leuchtodiode nach dem Oberbegriff des Anspruchs 1.

Organische Leuchtdioden sind seit der Demonstration niedriger Betriebsspannungen von
 Tang et al. 1987 (C.W. Tang et al. Appl. Phys. Lett. 51 (12), 913 (1987)) wesentliche
 10 Kandidaten für die Realisierung großflächiger Displays. Sie bestehen aus einer Reihenfolge
 dünner (typischerweise 1 nm bis 1 µm) Schichten aus organischen Materialien, welche
 bevorzugt im Vakuum aufgedampft oder in ihrer polymeren Form aufgeschmolzen werden.
 Nach elektrischer Kontaktierung durch Metallschichten bilden sie vielfältige elektronische
 15 oder optoelektronische Bauelemente, wie z.B. Dioden, Leuchtdioden, Photodioden und
 Transistoren, die mit ihren Eigenschaften den etablierten Bauelementen auf der Basis
 anorganischer Halbleitern Konkurrenz machen.

Im Falle der organischen Leuchtdioden (OLEDs) wird durch die Injektion von
 Ladungsträgern (Elektronen von der einen, Löcher von der anderen Seite) aus den Kontakten
 20 in die anschließenden organischen Schichten infolge einer äußeren angelegten Spannung, der
 folgenden Bildung von Exzitonen (Elektron-Loch-Paaren) in einer aktiven Zone und der
 anschließenden Rekombination dieser Exzitonen, Licht erzeugt und von der Leuchtdiode
 emittiert.

- 25 Der Vorteil solcher Bauelemente auf organischer Basis gegenüber den konventionellen
 Bauelementen auf anorganischer Basis (Halbleiter wie Silizium, Galliumarsenid) besteht
 darin, dass es möglich ist, sehr großflächige Elemente herzustellen, also große
 Anzeigeelemente (Bildschirme, Screens). Die organischen Ausgangsmaterialien sind
 gegenüber den anorganischen Materialien relativ billig (geringer Material- und
 30 Energieaufwand). Obendrein können diese Materialien aufgrund ihrer gegenüber
 anorganischen Materialien geringen Prozesstemperatur auf flexible Substrate aufgebracht
 werden, was eine ganze Reihe von neuartigen Anwendungen in der Display- und
 Beleuchtungstechnik eröffnet.

Der prinzipielle Aufbau eines solchen Bauelementes stellt eine Anordnung aus einer oder

WO 02/41414

PCT/DE91/04412

2

mehrere der folgenden Schichten dar:

1. Träger, Substrat,
2. Barrierelektrode, Locherinjizierend (Phosphor), meist transparent,
3. Locher injizierende Schicht,
4. Locher transportierende Schicht (HTL),
5. Licht emittierende Schicht (EL),
6. Elektronen transportierende Schicht (ETL),
7. Elektronen injizierende Schicht,
8. Deckelektrode, meist ein Metall mit niedriger Austrittsarbeit, elektroneninjizierend (Mg:Ca:Ag),
9. Kapselung, zum Ausschluß von Umwelteinflüssen.

Dies ist der allgemeine Fall, meistens werden einige Schichten weggelassen (außer 2., 5. und 8.), oder aber eine Schicht kombiniert in sich mehrere Eigenschaften.

- 13 Aus der US 5,093,698 ist es bekannt, die Locherleitende und/oder die elektronenleitende Schicht mit anderen organischen Molekülen zu dotieren, um deren Leitfähigkeit zu erhöhen. Die weitere Forschung hat aber diesem Ansatz nicht mehr verfolgt.

Weitere bekannte Ansätze zur Verbesserung der elektrischen Eigenschaften von OLEDs (also vor allem Betriebsspannung und Lichtemissions-effizienz) sind:

- 20 1) die Lichtemittierende Schicht zu verbessern (sonstige Materialien) [Hsieh et al. US 5,674,635],
- 2) die Lichtemittierende Schicht aus einem Material aus einem Dotanten aufzubauen, wobei ein Energiebeitrag von der Matrix zum Dotant stattfindet und die strahlende Rekombination der Exzitonen allein auf dem Dotanten stattfindet [Teng et al. US 4,769,292, US 5,409,783, H. Vanslyke, W. Riehl: „Highly efficient and stable organic light-emitting diodes“, in „Synthetic Metals“ 91 (1997), pp. 181-185],
- 25 3) Polymere (auflösliche) oder abbaubare (aufbaubare) Stoffe, welche mehrere günstige Eigenschaften (Leitfähigkeit, Stabilität) in sich vereinen, bzw. diese aus Mischung von verschiedenen Materialien herzustellen (vor allem im Falle der polymeren Schichten) [Mori et al. US 5,281,495],
- 30 4) die Injektion von Ladungsträgern in die organischen Schichten zu verbessern, indem mehrere Schichten mit aufeinander abgestimmter ihrer Energielagen verwendet werden, oder angepasste Mischungen aus mehreren Substanzen verwendet werden [Fujii et al.

WO 02/01414

PCT/BR01/04422

3

US 5,674,597, US 5,691,903, Sato et al. US 5,247,226, Tommings et al. Appl. Phys. Lett. 70 (6), 762 (1997), Eguia et al. US 5,674,597).

- 5) die Transporteigenschaften der Transportschichten zu verbessern, indem der Transportschicht eine besser geeignete Material beigemischt wird. Dabei findet der Transport z.B. in der Lösschicht auf den Dotanden / der Beimischung statt (im Unterschied zur oben erwähnten Dotierung, bei der der Transport der Ladungsträger auf den Molekülen des Matrixmaterials stattfindet [Y. Hamada et al. EP 961 330 A2]).

Im Unterschied zu Leuchtstoffen auf Basis anorganischer Materialien, die in der Praxis schon seit langer Zeit breite Anwendung finden, müssen die organischen Bauelemente bisher bei erheblich höheren Spannungen betrieben werden. Die Ursache dafür liegt in der schlechten Injektion von Ladungsträgern aus den Kontakten in die organischen Schichten und in der vergleichsweise schlechten Leitfähigkeit und Beweglichkeit der Ladungsträgertransportschichten. An der Grenzfläche Kontaktschicht/Ladungsträgertransportschicht bildet sich eine Potentialbarriere aus, welche für eine erhebliche Erhöhung der Betriebsspannung sorgt. Abhilfe könnte die Verwendung von Kontaktschichten mit höherem Energieniveau (= geringere Austrittsarbeit) zur Injektion von Elektronen in die angrenzende organische Schicht, so wie es in US 5,093,698 schematisch dargestellt ist, oder Kontaktschichten mit noch niedrigerem Energieniveau (höheren Austrittsarbeiten) zur Injektion von Löchern in eine angrenzende organische Schicht, schaffen. Im ersten Fall spricht die extreme Instabilität und Reaktivität der entsprechenden Metalle dagegen, im zweiten Fall die geringe Transparenz dieser Kontaktschichten. In Praxis wird daher zur Zeit fast ausschließlich Indium-Zinn-Oxid (ITO) als Injektionskontakt für Löcher eingesetzt (ein transparenter dotierter Halbleiter), dessen Austrittsarbeit aber immer noch zu gering ist. Für die Elektroneninjektion kommen Materialien wie Aluminium (Al), Al in Kombination mit einer dünnen Schicht Lithiumfluorid (LiF), Magnesium (Mg), Kalium (Cs) oder eine Mischschicht aus Mg und Silber (Ag) zum Einsatz.

In US 5,093,698 ist die Verwendung von dotierten Ladungsträgertransportschichten (p-Dotierung der HTL durch Beimischung von akzeptorartigen Molekülen, n-Dotierung der ETL durch Beimischung von donorartigen Molekülen) beschrieben. Unter Dotierung in diesem Sinne ist gemeint, dass durch die Beimischung der Dotiersubstanzen in die Schicht die Gleichgewichtsladungsträgerkonzentration in dieser Schicht erhöht wird, verglichen mit den reinen Schichten aus einer der zwei beteiligten Substanzen, was sich in einer verbesserten

WU 42/03424

PCT/JP03/046422

- Leitfähigkeit und besseren Ladungsträgerinjektionen aus den angrenzenden Kontaktschichten in diese Mischschicht aufsteht. Der Transport der Ladungsträger findet dann immer noch auf den Matrizenmolekülen statt. Nach US 5,003,696 werden die dotierten Schichten als Injektionsabsichten an der Grenzfläche zu den Kontaktmaterialien verwendet, dazwischen
- 5 (oder bei der Verwendung nur einer dotierten Schicht, mindestens zum anderen Kontakt) befindet sich die Nichtemittierende Schicht. Aufgrund der durch Dotierung erhöhten Gleichgewichtsladungsträgerdichte und der damit verbundenen Bandverbiegung wird die Ladungsträgerinjektion erleichtert. Die Energielagen der organischen Schichten (HOMO-highest occupied molecular orbital oder hochenergetischste Valenzbandenergie, LUMO-lowest unoccupied molecular orbital oder niederenergetischste Leitungsbandenergie) sollen
- 10 nicht US 5,003,696 so beschaffen sein, daß sowohl Elektronen aus der HTL als auch Löcher aus der ETL ohne weitere Barrieren in die EL injiziert werden können, was eine sehr hohe Ionisationsenergie des HTL-Materials und eine sehr geringe Elektronenaffinität des ETL-Materials erfordert. Derartige Materialien sind aber nur schwer zu finden, da extrem starke
- 15 Akzeptoren bzw. Donatoren benötigt würden, so dass diese Bedingungen mit in der Realität zur Verfügung stehenden Materialien nicht auf beiden Seiten vollständig erfüllt werden können. Verwendet man nun HTL- bzw. ETL-Materialien, die diese Bedingung nicht erfüllen, kommt es bei angelegter Spannung zu einer Akkumulation von Ladungsträgern in den Transportabsichten an den Grenzflächen zur emittierenden Schicht (EL). Eine derartige
- 20 Akkumulation begünstigt prinzipiell die nichtstrahlende Rekombination der Bausteine an der Grenzfläche, z.B. durch die Bildung von Exzitplexen (diese bestehen aus einem Ladungsträger in der HTL bzw. ETL und dem entgegengesetzten Ladungsträger in der EL). Solche Exzitplexe rekombinieren überwiegend nicht-strahlend, so dass die Exzitplexbildung einen nichtstrahlenden Rekombinationsmechanismus darstellt. Das Problem der Exzitplexbildung verschärft sich zusätzlich, wenn man dotierte HTLs bzw. ETLs verwendet, da in dotierten
- 25 Materialien die Debyeche Abschirmlänge sehr gering ist und damit sehr hohe Ladungsträgerdichten direkt an der Grenzfläche auftreten. Außerdem können Dotanden in unmittelbarer Nachbarschaft der EL zu einer Löschung der Fluoreszenz z.B. durch Förstertransfer führen.
- 30
- Blickschichten in OLEDs zur Verbesserung der Ladungsträgerbalance in der jeweiligen Nichtemittierenden Schicht sind aus der Literatur bekannt. Dessen Funktion besteht darin, Ladungsträger am Verlassen der Lichtemittierenden Schicht zu hindern. Im Falle der Elektronen in der Emitterschicht ist also die Bedingung, dass das LUMO der

WO 02/01414

PCT/JP00/04402

5

- Elektronenblockschicht (welche sich zwischen der Emitter- und der Lichttransporterschicht befindet) zusätzlich über dem LUMO der Emitterschicht liegt und die Blockschicht so dick ausgeführt sein muss, dass kein Tunneln von Elektronen in die darauffolgende Lichttransporterschicht mehr stattfinden kann. Für die Lücken aus der Emitterschicht gilt die selbe Argumentation mit den Energien der HOMOs. Beispiele hierfür sind zu finden in: M.-I. Yang und T. Tetsui: „Use of Poly(9-vinylcarbazole) as host material of Iridium complexes in high-efficiency organic light-emitting devices“ in „Jpn. J. Appl. Phys.“ 39 (2000), Part 2, No. 8A, pp. 1828-1829; R.S. Dechamps et al. „Wide-light-emitting organic electroluminescent devices based on interlayer sequential energy transfer“ in „Appl. Phys. Lett.“ 75 (1999) 7, pp. 885-890; M. Hamaguchi und K. Yoshino: „Color-variable emission in multilayer polymer electroluminescent devices containing electron-blocking layer“ in „Jpn. J. Appl. Phys.“ 35 (1996), Part 1, No. 9A, pp. 4813-4818. Für die Herstellung von speziell blauen OLEDs ist die Auswahl passender Blockschichten und damit die Einschränkung der möglichen Emissionen von besonderer Bedeutung.
- Hinweise auf Exzitplexbildung zwischen organischen Emittermaterialien und unelastischen Transportmaterialien mit niedriger Ionisationsenergie finden sich in: K. Hase et al.: „Exciplex formation at the organic solid-state interface: yellow emission in organic light-emitting diodes using green-fluorescent bis(9-Quinolylmethyl)phosphine and hole-transporting molecular materials with low ionization potentials“ in „Appl. Phys. Lett.“ 72 (1998) 6, pp. 636-638;
- T. Noda et al.: „A blue-emitting organic electroluminescent device using a novel emitting zirconium molecular material, 5,5'-bis(Dimethylboroyl)-2,2'-bithiophene“ in „Adv. Mater.“ 11 (1999) 4, pp. 283-285. In letzterem wird der Einsatz einer Blockschicht zur Verminderung dieses Effektes vorgestellt, allerdings nicht in Zusammenhang mit definierten Transportableiten. Das prinzipielle Dilemma, das Materialien mit tief liegenden HOMO schwer p-dotierbar sind, Materialien mit hoch liegendem HOMO aber an der Grenzfläche zur emittierenden Schicht Exzitplexbildung begünstigen, wurde von der Fachliteratur bisher nicht erkannt. Dementsprechend finden sich auch keine Patente, die Lösungen für dieses Problem vorschlagen.
- Die Aufgabe der Erfindung besteht darin, ein Licht emittierendes Bauelement auf Basis dotierter Ladungsträgertransporterschichten anzugeben, das mit einer verlässlichen Betriebsspannung betrieben werden kann und eine erhöhte Lichtausbeuteeffizienz aufweist.

Erfindungsgenäß wird die Aufgabe in Verbindung mit den im Oberbegriff des Anspruchs 1

WO 02/04341A

PCT/IB01/04422

6

genannten Merkmalen dadurch gelöst, dass zwischen der dotierten Ladungsträgertransportelektrode und der Licht emittierenden Schicht eine Blockschicht aus einem organischen Material vorgesehen ist wobei die Blockschicht so beschaffen ist, dass das Auftreten von nicht-strahlenden Rekombinationsstellen, insbesondere durch Exzitronenbildung an der Grenzfläche zur Emittierschicht verhindert wird. Vorzugsweise wird das Bauelement dadurch realisiert, dass die Energielagen der Blockschichten, Ladungsträgertransportelektroden und Emittierschichten wie folgt zueinander angepasst sind (siehe Bezugszeichenliste und Skizze 3):

a) Bedingung für p-dotierte Lochtransportelektrode (2) und Mehrerlechtige Blockschicht (3):
 $E_{V2} > E_{V_{\text{Block}}}$ (höchster besetztes molekulares Energieniveau (im Valenzband, HOMO) der Injektions- und Transportelektrode für Löcher > HOMO Energie der Mehrerleichtigen Blockschicht),

b) Bedingung für n-dotierte Elektronentransportelektrode (2') und elektronenleitige Blockschicht (3'):

$E_{C2} < E_{C_{\text{Block}}}$ (niedrigstes unbesetztes molekulares Energieniveau (Leitungsband bzw. LUMO) der Injektions- und Transportelektrode für Elektronen < LUMO Energie der elektronenleitigen Blockschicht),

c) Bedingung für Mehrerlechtige Blockschicht (3) und emittierende Schicht (4):
 $E_{V_{\text{Block}}} - E_{V4} < 0,3\text{eV}$ (HOMO Energie der Mehrerleichtigen Blockschicht - HOMO Energie der Lichtemittierenden Schicht < 0,3eV),

d) Bedingung für elektronenleitige Blockschicht (3') und emittierende Schicht (4):
 $E_{C_{\text{Block}}} - E_{C4} > -0,3\text{eV}$ (LUMO Energie der elektronenleitigen Blockschicht - LUMO Energie der Lichtemittierenden Schicht > -0,3eV).

Dabei sollen die Abweichungen von den genannten Werten immer einige kT bei Betriebstemperatur des Bauelementes entsprechend können (mit einige kT ist bis zu 5kT gemeint, also ca. 1*25meV bei Raumtemperatur).

Die Ladungsträgertransportelektrode ist durch eine Beladung einer organischen oder anorganischen Substanz (Dotanz) dotiert. Die energetische Lage des Majoritätsträgertransportzustandes wird dabei so gewählt, dass bei dem gegebenen Dotanden eine effiziente Dotierung möglich ist (möglichst vollständiger Ladungsträgertransfer von Matrix auf Dotanden). Die Blockschicht befindet sich erfindungsgemäß zwischen der Ladungsträgertransportelektrode und einer lichtemittierenden Schicht des Bauelementes, in welcher die Umwandlung der elektrischen Energie der durch Stromfluss durch das Bauelement

WJ 42/4424

PCT/JP03/04402

7

injizierten Ladungsträger in Licht stattfindet. Die Substraten der Blockschichten werden erfindungsgemäß so gewählt, daß bei angelegter Spannung (in Richtung der Betriebsspannung) aufgrund ihrer Energieniveaus keine Akkumulation von Majoritätsladungsträger (HTL-Seite: Löcher, ETL-Seite: Elektronen) in der Blockschicht an der Grenzfläche zur emittierenden Schicht auftritt. Um diese Bedingung gleichzeitig mit der Forderung nach effizienter Dotierbarkeit zu realisieren, wird eine energetische Barriere für die Injektion von Ladungsträgern aus der Transportschicht in die Blockschicht in Kauf genommen.

- Dieser Ansatz unterscheidet sich insoweit deutlich von dem im Patent Ogura et al. EP 1017118A2 dargestellten: Keine der in diesem Patent aufgeführten Ausführungsbeispiele erfüllt obige Bedingungen. Dementsprechend sind auch die dort erwähnten Leuchtdioden sowohl im Bezug auf die Betriebsspannung als auch auf die Effizienz deutlich schlechter als die von uns angegebenen Ausführungsbeispiele. Die im Patent EP 1017118A2 vorgeschlagene Blockschicht dient nur zur Vorhinderung der Injektion von Minoritätsladungsträgern. Diese Funktion kann von der von uns vorgeschlagenen Blockschicht auch erfüllt werden, sie sollte also zusätzlich die Bedingung erfüllen, daß die Minoritätsladungsträger effizient an der Grenzschicht Licht emittierende Schicht/Blockschicht aufgehalten werden. In einer vorzugsweisen Ausführung des Bauelementes genügen die Energieniveaus der Blockschichten und der Emitterschicht dabei folgenden Bedingungen:
- a) Bedingung für höherseitige Blockschicht (3) und emittierende Schicht (4):
 $E_{\text{HOMO}} > E_{\text{CB}} \text{ (LUMO Energie der höherseitigen Blockschicht > LUMO Energie der leuchtmiterierenden Schicht),}$
 - b) Bedingung für elektronenzeitige Blockschicht (3') und emittierende Schicht (4):
 $E_{\text{VHOMO}} < E_{\text{VCL}} \text{ (HOMO Energie der elektronenzeitigen Blockschicht < HOMO Energie der leuchtmiterenden Schicht).}$

Weiterhin vorteilhaft für ein Bauelement dieses Patentes ist es, daß die Bandlücke der dotierten Transportschichten so groß gewählt ist, daß eine Injektion von Minoritätsladungsträgern aus der emittierenden Schicht in die dotierte Transportschicht selbst dann nicht möglich ist, wenn die Blockschicht so dünn ist, daß sie durchtunnelt werden kann. Dies wird erfindungsgemäß dadurch realisiert daß folgende Bedingungen erfüllt sind:

- a) Bedingung für p-dotierte Lochtransportschicht (2) und emittierende Schicht (4):
 $E_{\text{CB}} > E_{\text{CL}} \text{ (LUMO der Injektions- und Transportschicht für Löcher > LUMO Energie der leuchtmiterierenden Schicht),}$

WO 02/44242

PCT/JP98/04422

8

- b) Bedingung für elektronenstige Blockschicht (2') und emittierende Schicht (4):
 $E_{v2} < E_{val}$ (HOMO Energie der Injektions- und Transportschicht für Elektronen $<$ HOMO Energie der Lichtemittierenden Schicht).
- 5 Eine vorteilhafte Ausführung einer Struktur einer erfindungsgemäßen OLED beinhaltet folgende Schichten:
1. Träger, Substrat,
 2. Beinschicht, Mehrschicht (Anode-Pinpol), vorzugsweise transparent,
 3. p-dotierte Löcher injizierende und transportierende Schicht,
 4. Mehrschicht Blockschicht (typischerweise dünner als p-dotierte Schicht aus Pkt. 3) aus einem Material,
 - 10 dessen Bandlücke zu den Bandlücken der sie umgebenden Schichten passt,
 5. Lichtemittierende Schicht,
 6. dünne elektronenstige Blockschicht aus einem Material dessen Bandlücke zu den Bandlücken der sie umgebenden Schichten passt,
 - 15 7. hoch n-dotierte Elektronen injizierende und transportierende Schicht,
 8. Decimalektrode, meist als Metall mit niedriger Austrittsarbeit, elektroneninjizierend (Kathode-Minipol),
 9. Kappe, zum Ausschluss von Umwelteinflüssen.
- 20 Die Substanzen der Blockschichten werden erfindungsgemäß so gewählt, dass sie bei angelegter Spannung (in Richtung der Betriebsspannung) aufgrund ihrer Energiezustände effizient Ladungsträger in die Lichtemittierende Schicht (EL) injizieren können und an der Grenzfläche zur EL nichtstrahlende Rekombinationsprozesse wie Exzimerbildung
- 25 unvorteilhaft sind, Ladungsträger aus der EL aber nicht in die gesamte zweite Schicht injiziert werden können. Das bedeutet, daß die Substanzen der Blockschichten erfindungsgemäß so gewählt werden, daß sie bei angelegter Spannung (in Richtung der Betriebsspannung) aufgrund ihrer Energiezustände die Majoritätsladungsträger (Hochenergetische Löcher, elektronenstige Elektronen) überwiegend an der Grenzschicht dotierte Ladungsträgertransportschicht/Blockschicht aufhalten, über die Minoritätsladungsträger effizient an der Grenzschicht Lichtemittierende Schicht / Blockschicht aufhalten.
- 30 Es ist auch im Sinne der Erfindung, wenn nur eine Blockschicht Verwendung findet, weil die Bandlücken der injizierenden und transportierenden Schicht und der Lichtemittierenden Schicht

WO 02/41411

PCT/IB01/04022

9

beruht auf einer Seite zueinander passen. Auch kann unter Umständen nur eine Seite (Röhren- oder elektrotenleitende) definiert sein. Das weitere können die Funktionen der Ladungsträgerinjektion und des Ladungsträgertransports in den Schichten 3 und 7 auf mehrere Schichten aufgeteilt sein, von denen mindestens eine definiert ist. Die molekularen Dotierungskonzentrationen liegen typischerweise im Bereich von 1:10 bis 1:10000. Falls die Dotanden wesentlich kleiner als die Matrixmoleküle, können in Ausnahmefällen auch mehr Dotanden als Matrixmoleküle in der Schicht sein (Bsp. 5:1). Die Dotanden können organisch oder anorganisch sein. Typische Schichtdicken für die Blockschichten liegen im Bereich 1 nm bis 20 nm, können unter Umständen aber auch dicker sein. Typischerweise sind die Blockschichten dünner als ihre entsprechend angrenzenden definierten Schichten. Die Schichtdicken der Blockschichten müssen groß genug sein, um Exzimerbildung zwischen den geladenen Molekülen der Substraten in den entsprechend angrenzenden Mittelschichten und den geladenen Molekülen der elektrotenleitenden Schicht und Luminenzemission durch die Dotanden selbst zu verhindern.

Zusammenfassend BB) sich die erfindungsgemäße Leistung wie folgt beschreiben: Um ein organisches Transportmaterial (hier nur erläutert für die Lochschicht, die Elektrotenseite folgt analog mit Austausch der Begriffe HOMO und LUMO) effizient p-dotieren zu können, muss dessen Ionisationspotential relativ klein sein, wodurch sich ein großer HOMO- Abstand zwischen der Transportschicht und der Emitterschicht ergibt. Eine Folge der effizienten Dotierung ist, daß alle Dotanden vollständig ionisiert in der Schicht vorliegen (im Falle der p-Dotierung sind die Dotanden, die Akzeptoren, alle negativ geladen). Daher ist keine Elektroneninjektion aus der Emitterschicht zu den Dotanden der Transportschicht mehr möglich. Auf diesen bei effizienter Dotierung steht mehr als alles andere, nämlich vorgegebene Dimension in der Transportschicht, wird im Patent Ogura et al. EP 1017118A2 eingepatent. Dort wird es durch Blockschichten zur Verhinderung der Injektion von Elektronen aus der Emitterschicht in die Lochtransportschicht gelöst.

Im Gegensatz dazu kann in der hier vorgeschlagenen Lösung die Blockschicht extrem dünn gewählt werden, da sie hauptsächlich Exzimerbildung verhindern soll, aber keine Tunnelbarriere für Ladungsträger darzustellen muss (im Unterschied zu Patent Ogura et al. EP 1017118A2).

Die Erfindung wird abschließend an Hand von Ausführungsbeispielen noch näher erläutert. In den Zeichnungen zeigen:

WO 02/04444

PCT/DE00/0422

10

Bild 1 eine theoretisch ideale dotierte OLED Struktur

Bild 2 eine in der Praxis verwirklichte dotierte OLED ohne Blockschicht

Bild 3 eine dotierte OLED mit Blockschichten

5 Bild 4 eine nur auf der Lichteinseite dotierte OLED mit dotierter Blockschicht

In Bild 1 ist eine theoretisch ideale Struktur dargestellt, bestehend aus einer Anode (E_A), einer hoch p-dotierten Lochinjektions- und Transportschicht (E_{V0} , E_T , E_{V1}), einer elektrolumineszierenden Schicht (E_{V0} , E_{CL} , E_{V1}), einer hoch n-dotierten elektroneninjizierenden und transportierenden Schicht (E_{V0} , E_{CN} , E_{V1}) und einer Kathode. Mit angelegter Spannung (Anode positiv gepolt) werden Löcher aus der Anode und Elektronen aus der Kathode in Richtung lichtemittierende Schicht injiziert. Da für Löcher an der Grenzfläche p-dotierter Schicht zur lichtemittierenden Schicht keine Barriere auftritt ($E_{V1} > E_{V0}$), und für Elektronen an der Grenzfläche p-dotierter Schicht zur lichtemittierenden Schicht ebenfalls nicht ($E_{CN} > E_{V0}$), sowie an den Grenzflächen lichtemittierende Schicht zur p-dotierten bzw. n-dotierten Schicht für Elektronen resp. Löcher eine hohe Barriere besteht ($E_{V0} < E_{CN}$ bzw. $E_{V1} < E_{V0}$), sammeln sich die Ladungsträger (Elektronen und Löcher) in der lichtemittierenden Schicht, wo sie effizient Exzitonen bilden und strahlend rekombinieren können. In der Realität sind Schichtkombinationen mit den oben genannten Parametern bis heute nicht zu finden und werden vielleicht nie gefunden werden, da diese Schichten eine Vielzahl von teilweise widerstrebenden Eigenschaften in sich vereinen müssen. Eine realistischere Schichtstruktur sieht wie in Bild 2 (chematische Bandlagen) angegeben aus.

Der bisher beste bekannte organische Akzeptor zur p-Dotierung organischer Materialien (Tetra-fluor-teracyano-ethindimethan $F_4\text{-TCNQ}$) kann aufgrund seiner Bandlage $E_{CN} \approx$ 15 Materialien mit einer Valenzbandlage von ca. $E_{V0} = -5.8 \dots -5.3 \text{ eV}$ effizient dotieren. Das meistverwendete Material zur Erzeugung von Elektrolumineszenz, Aluminiumtris-quinolatol (Alq_3) hat eine Valenzbandlage von $E_{V0} = -5.65 \text{ eV}$. Somit werden die in der p-dotierten Schicht geladenen Löcher an der Grenzfläche zur elektrolumineszierenden Schicht geblockt ($E_{V1} > E_{V0}$). Das gleiche gilt für die Grenzfläche zwischen n-dotierter und lichtemittierender Schicht ($E_{CN} < E_{V0}$), da das Leitungsband eines grünen oder blauen Emittermaterials sehr weit vom Valenzband entfernt ist (große Bandlücke $E_{V0} - E_{CN}$). Um aber überhaupt noch eine gute Konversions-Effizienz zu erreichen, müssen die Bandlagen am Übergang lichtemittierender Schicht zur p-leitenden Schicht für Elektronen und

WO 02/01414

PCT/JP00/04422

11

- lichtemittierender Schicht zur n-leitenden Schicht für Löcher noch so handhaben sein, daß Elektroden bzw. Löcher auch dort effizient gebildet werden ($E_{\text{Ga}} < E_{\text{Q}}$ bzw. $E_{\text{Q}} < E_{\text{Ga}}$), wie zuvor für den theoretisch idealen Fall beschrieben. Damit ergibt es sich aber, daß sich bei angelegter Spannung an den Grenzflächen der dotierten Schichten zur lichtemittierenden Schicht Ladungsträger akkumulieren. Bei Akkumulation entgegengesetzter Ladung auf beiden Seiten einer Grenzfläche treten vermehrt nichtstrahlende Rekombinationsprozesse z.B. durch Bildung von Exzitonen auf, was wiederum die Konversionseffizienz von elektrischer in optische Energie verringert. Mit einer LED mit dieser Schichtstruktur kann man also durch Dotierung die Betriebsspannung verringern, aber nur auf Kosten der Effizienz.
- Erfindungsgemäß wird der Nachteil der bisherigen Strukturen durch OLEDs mit dotierten Injektions- und Transportschichten in Verbindung mit Blockschichten vermieden. Bild 3 zeigt eine entsprechende Anordnung.
- Zwischen der hochinjizierenden und -leitenden Schicht und der lichtemittierenden Schicht befindet sich hierbei eine weitere Schicht, die hochseitige Blockschicht. Die wichtigsten Bedingungen zur Auswahl dieser Schicht sind: $E_{\text{Hetero}} > E_{\text{HT}} > 0,5 \text{ eV}$, damit Löcher an der Grenzfläche hochleitender Blockschicht / lichtemittierender Schicht nicht gebildet werden. Weiterhin muß gelten: $E_{\text{HT}} > E_{\text{EL}}$, damit Elektronen die lichtemittierende Schicht nicht verlassen können. Analog und mit dem selben Argumenten muß auf der Elektronenseite gelten: $E_{\text{Hetero}} > E_{\text{ET}} > 0,5 \text{ eV}$ und $E_{\text{Hetero}} < E_{\text{EL}}$. Da für viele Materialien eine effiziente Dotierung nur dann möglich ist, falls $E_{\text{HT}} > E_{\text{EL}}$ und $E_{\text{ET}} < E_{\text{EL}}$ gilt, werden also nur Löcher an der Grenzfläche p-dotierter Schicht - hochseitiger Blockschicht und an der Grenzfläche hochleitender Schicht / elektronenleitender Blockschicht schwer gebildet, Elektronen an den Grenzflächen n-dotierter Schicht zur elektronenleitenden Blockschicht und lichtemittierenden Schicht zur hochseitigen Blockschicht. Somit sind die Ladungsträger voneinander getrennt jeweils durch die Dichte der Blockschichten räumlich getrennt. Da diese Trennung bereits über einige Malektrodenlagen sehr effizient Realisierungsformen verhindert, reicht eine sehr geringe Schichtdicke von einigen nm für die Blockschichten aus. Ein weiterer Vorteil dieser Anordnung ist, dass sich in unmittelbarer Nähe der Brücken in der lichtemittierenden Schicht keine Dotanden mehr befinden, so daß eine Lumineszenzabsorption durch die Dotanden ausgeschlossen ist.

Diese Anordnung zeichnet sich durch folgende Vorteile aus:

- eine hohe Ladungseffizienz beider Arten in der lichtemittierenden Schicht bereits bei

WU 42/41414

PCT/JP03/04422

12

- kleine Spannungen,
- hervorragende Injektion der Ladungsträger von Anode und Kathode in die p- und n-dotierten Ladungsträgertransportblöcke,
- hervorragende Leuchtleistungen in den dotierten Schichten,
- 5 • aufgrund ihrer geringen Dicke nur geringe Spannungsverluste in den Blockschichten,
- keine Bildung von Exzitplexen, wegen ständiger Trennung der Ladungsträger unterschiedlicher Polarität,
- kein Quenching durch Rekombination.

- 10 Dies zusammen führt zu hohen Konversions-effizienzen bei niedriger Betriebsspannung für OLEDs mit dieser Schichtstruktur. Dabei können für die Halbleiterschicht auch aus der Literatur bekannte Mischschichten eingesetzt werden, welche die Rekombinations-effizienz der Exzitonen steigern, oder die ebenfalls bekannten phosphoreszierenden Materialsysteme mit ihrer hohen Quanteneffizienz.
- 15 Erfindungsgemäß ist es auch, nur auf einer Seite (Löcher oder Elektronen-seite) dotierte Schichten in Kombination mit einer oben beschriebenen Blockschicht (nur einer) zu verwenden (Bild 4).

- Die erfindungsgemäße Schichtfolge führt zwangsläufig zu einer stufenweisen Erhöhung der Transportniveaus $E_C < E_{T1} < E_{T2} < E_{V1} < E_{V2}$ auf der Loch-seite bzw. umgekehrt einer stufenweisen Erhöhung der Transportniveaus $E_C < E_{T1} < E_{T2} < E_{V1} < E_{V2}$ auf der Elektronen-seite. Die energetischen Verhältnisse in der erfindungsgemäßen Struktur (wie oben dargestellt) werden aus folgenden Gründen so gewählt: Das Problem der Injektionsbarrieren von Kontakt in die Transport-schichten wird durch die Bandverbiegung in den dotierten Schichten und damit
- 25 durch Tunnelinjektion gelöst, so dass die Energieniveaus hierfür weitgehend irrelevant werden. Die Energieniveaus der n-dotierten Schichten werden aufgrund der begrenzten Stärke der zur Verfügung stehenden Dotanden wie oben beschrieben gewählt, während die Energieniveaus der Blockschichten dem dienen, die Exzitplexbildung zu verhindern.

- 30 Als ein bevorzugtes Ausführungsbeispiel soll hier eine Lösung angegeben werden, bei der nur auf der Loch-seite die Kombination aus p-dotierter Injektions- und Transport-schicht und Blockschicht eingesetzt wird. Die OLED weist folgende Schichtstruktur auf:
1. Anode: Indium-Zinn-Oxid (ITO)
 2. p-dotierte Schicht: 100nm Starburst TDATA 50:1 dotiert mit F₄-TCNQ

WO 02/41434

PCT/JP03/104422

13

3. löcherseitige Blockschicht: 10nm Triphenylmimin (TPD)
4. elektroneninjizierende und (in diesem Fall) hochtemperaturbeständige Schicht:
65nm Alq3
5. Kathode: 1nm LiF in Kombination mit Aluminium (LiF verbessert die Injektion am
Kontakt).

Die gemischte Schicht (2.) wurde in einem Aufstromprozess im Vakuum in
Mischungsvaporisation hergestellt. Prinzipiell können solche Schichten auch durch andere
Verfahren hergestellt werden, wie z.B. einem Aufkondensieren des Substrates mit
zunehmender möglicherweise temperaturstarrer Diffusion der Substanzen ineinander,
oder durch anderes Aufbringen (z.B. Aufschmelzen) der bereits gemischten Substanzen im
oder außerhalb des Vakuums. Die Blockschicht wurde ebenfalls im Vakuum aufgedampft,
kann aber auch anders hergestellt werden, z.B. durch Aufschmelzen innerhalb oder außerhalb
des Vakuums.

- 15 Die Energieniveaus der HOMO und LUMO-Energien betragen:
 1. ITO Austrittswert $E_A = -4.66\text{V}$ (sehr potenzialsensitiv)
 2. TDATA: $E_{TP} = -5.1\text{eV}$, $E_D = -2.6\text{eV}$
 3. TPD: $E_{VHOMO} = -5.4\text{eV}$, $E_{LUMO} = -2.3\text{eV}$
 4. Alq3: $E_{VH} = -5.65\text{eV}$, $E_{CL} = -2.9\text{eV}$
 5. Al: $E_K = -4.3\text{eV}$

Bei dieser Anordnung sind die Differenzen $E_{VHOMO} - E_{CL} < 0.3\text{eV}$ (0.25eV Differenz) und
 $E_{CL} - E_{CL}$ (0.66eV), sowie $E_{TP} - E_{VHOMO}$ (0.3eV) erfüllt. In dieser bevorzugten Ausführung
liegt das LUMO der Lochtransporterschicht (TDATA E_D) deutlich höher (0.3eV) als das
LUMO der Emitterschicht (Alq3 E_{CL}). Dies ist nicht unbedingt zwingend aber vorteilhaft, um
kein Tunneln der Elektronen aus der Emitterschicht in die Lochtransporterschicht durch die
dünne Blockschicht hindurch zu ermöglichen. Diese OLED weist bei 3.4V eine Leuchtintensität
von 100cd/m^2 auf, mit einer Effizienz von 5cd/A . Mit einer undotierten Schicht TDATA
würden 100cd/m^2 erst bei ca. 7.5V erzielt. Bei einer OLED wie oben beschrieben, aber ohne
TPD-Blockschicht betragen die Kennzahlen 8V für 100cd/m^2 und eine um den Faktor 10
schlechtere Effizienz!

Dieses Ausführungsbeispiel zeigt, wie wirkungsvoll die Kombination aus dotierter
Transporterschicht und Blockschicht hinsichtlich der Optimierung von Betriebsspannung und
Leuchtdichte/Leuchteffizienz ist.

- Ein weitere erfindungsgemäße Ausföhrung des Beschlusses besteht darin, dass in die Emitterschicht noch zusätzlich geringere Mengen (0,1-50%) eines Emissionsföhrstoffs gemischt sind (diese Beimischung wird in der Literatur auch als Dotierung – aber keine Dotierung im Sinne dieses Patentes – bezeichnet, die Beimischungen daher als Emitterschichtdopanten). Dies können z.B. Quinoxalinderivate in Aq₂ im oben genannten Ausführungsbeispiel oder Triplet-Emitter wie *m*(ppp)₃ (tris(2-phenylpyridinylidinium)) in Matrixmaterialien wie TCTA (tris(carbazolyl)-D-triphenylamin), BCP (Bis(carbazolyl)phenyl) u.ä. sein. Für Triplet-Emitter ist die Konzentration der Emitterschichtdopanten gewöhrlicherweise grööwr als 1%. Für diese Materialkombinationen muss durch die Blockschicht die Exzitplexbildung zwischen der Blockschichtmaterialien und den Emitterschichtdopanten verhindert werden. Exzitplexbildung aus Elektron-Loch-Paaren auf Molekülen des Blockschichtmaterials und des Matrixmaterials kann also möglich sein, so lange wie die Majoritätsladungsträger direkt (also noch ohne Exzitplexbildung aus Elektron-Loch-Paaren auf den Blockschichtmolekülen und den Emitterschichtdopanten) in Zustände der Emitterschichtdopanten übergelien können, worwegen dann die Exzitplexbildung auf Blockschichtmolekülen/Matrixmolekülen verhindert wird. Als energetische Bedingungen für den Anschluss der Blockschichten an die lichtemittierenden Schichten sind daher die Lage der HOMO und LUMO-Niveaus der Emitterschichtdopanten maßgeblich:
- a) Bedingung für höherwertige Blockschicht (3') und emittierende Schicht mit Emitterschichtdopanten (6):
 $E_{V(\text{Block})} - E_{\text{HOMO}} < 0,3\text{eV}$ (HOMO Energie der höherwertigen Blockschicht - HOMO Energie des Emitterschichtdopanten in der lichtemittierenden Schicht < 0,3eV),
 - b) Bedingung für elektronenleitende Blockschicht (3') und emittierende Schicht mit Emitterschichtdopanten (6):
 $E_{\text{LUMO}} - E_{\text{LUMO}} > -0,3\text{eV}$ (LUMO Energie der elektronenleitenden Blockschicht - LUMO Energie des Emitterschichtdopanten in der lichtemittierenden Schicht > -0,3eV).

WG 62/43434

PCT/BR01/0442

15

Bezugszeichenliste

	E_a	Austrittsarbeit der Anode
	E_{H_p}	höchstes besetztes molekulares Energieniveau (im Valenzband, HOMO) der Injektions- und Transportschicht für Löcher
5	E_{L_p}	niedrigstes unbesetztes molekulares Energieniveau (Leitungsband bzw. LUMO) der Injektions- und Transportschicht für Löcher
	E_{gap}	LUMO Energie des p-dotierten Materials (Akzeptor)
	E_F	Fermi-niveau der p-dotierten Schicht
10	$E_{H_{block}}$	HOMO Energie der hochenergetischen Blockschicht
	$E_{L_{block}}$	LUMO Energie der hochenergetischen Blockschicht
	$E_{H_{block}}$	Fermi-niveau der Hochenergetischen Blockschicht
	$E_{H_{block}}$	HOMO Energie der lichtemittierenden Schicht
	$E_{L_{block}}$	LUMO Energie der lichtemittierenden Schicht
15	E_F	Fermi-niveau der lichtemittierenden Schicht
	$E_{H_{block}}$	HOMO Energie der elektronenseitigen Blockschicht
	$E_{L_{block}}$	LUMO Energie der elektronenseitigen Blockschicht
	$E_{F_{block}}$	Fermi-niveau der elektronenseitigen Blockschicht
	E_{H_p}	HOMO Energie der Injektions- und Transportschicht für Elektronen
20	E_{L_p}	LUMO Energie der Injektions- und Transportschicht für Elektronen
	$E_{D_{block}}$	HOMO Energie des n-dotierten Materials (Donor)
	E_F	Fermi-niveau der Injektions- und Transportschicht für Elektronen
	E_k	Austrittsarbeit der Kathode
	1 -	Anode
25	2 -	Locherttransportschicht
	2' -	Elektronentransportschicht
	3 -	Hochenergetische Blockschicht
	3' -	elektronenseitige Blockschicht
	4 -	lichtemittierende Schicht
30	5 -	Kathode
	6 -	elektronentransportierende und lichtemittierende Schicht

Patentansprüche

1. Lichtemittierendes Bauelement mit organischen Schichten, insbesondere organische Leuchtschicht, bestehend aus wenigstens einer definierten Ladungsträgertransportschicht (2), einer Licht emittierenden Schicht (4) und Kontaktschichten (1,5), dadurch gekennzeichnet, dass zwischen der Ladungsträgertransportschicht (2) und der Lichtemittierenden Schicht (4) eine Blockschicht (3) aus einem organischen Material vorgesehen ist.
2. Bauelement nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Bauelement besteht aus einer löcherinjizierenden Anode (1), einer Löchertransportschicht (2) zur Löcherleitung, aus einer organischen Hauptstromzufuhr und schichtförmiger Dotierungsschicht, einer ersten organischen löcherseitigen Blockschicht (3), einer lichtemittierenden Schicht (4), einer zweiten organischen elektroneninjizierenden Blockschicht (3'), einer Elektronentransportschicht (2'') zur Elektronenleitung aus einer organischen Hauptstromzufuhr und dotierungsförmiger Dotierungsschicht, und einer Kathode (5) zur Elektroneninjektion.
3. Bauelement nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass Anode (1) und Kathode (5) metallisch sind.
4. Bauelement nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Schichtfolge aus Löchertransportschicht (2), Blockschicht (3) und lichtemittierender Schicht (4) mehrfach vorgesehen ist.
5. Bauelement nach Anspruch 2 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Lichtemittierende Schicht aus mehreren Schichten besteht.
6. Bauelement nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass zwischen der Anode (1) und der Löchertransportschicht (2) und/oder zwischen Elektronentransportschicht (2'') und Kathode (5) jeweils eine kontaktverbessernde Schicht vorgesehen ist.
7. Bauelement nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die molare Konzentration der Beimischung in der Löchertransportschicht (2) und/oder in der Elektronentransportschicht (2'') im Bereich 1:100.000 bis 5:1 bezogen auf das Verhältniss

WO 02/41424

PCT/JP01/04422

17

Dotierungsmoleküle zu Hauptstrommoleküle liegt.

8. Bauelement nach Anspruch 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Schichtdicken Lichtemissionschicht (2) und/oder der Elektronentransportschicht (2') und der Blockschichtes (3, 3') im Bereich 0.1nm bis 50nm liegt.
9. Bauelement nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Blockschicht (3,3') dünner als ihre entsprechenden angrenzenden dotierten Schichten ist.
10. Bauelement nach Anspruch 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Blockschicht (3,3') hinsichtlich angrenzender Energiefügen so bemessen ist, dass die Majoritätsladungsträger zum überwiegenden Teil an der Grenzfläche Ladungsträgertransporteigenschaften/Blockschicht und die Minoritätssträger an der Grenzfläche Lichtemittierende Schicht/Blockschicht aufhalten werden.
11. Bauelement nach Anspruch 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Schichtdicke der Blockschicht (3,3') so bemessen ist, dass die Exzitonenbildung zwischen den geladenen Molekülen der Substraten in der entsprechend angrenzenden Transportschicht (2,2') und den geladenen Molekülen der elektrolumineszierenden Schicht und Lumineszenzbehebung durch die Dotanden verhindert wird.
12. Bauelement nach Anspruch 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Energieniveaus der Schichten wie folgt definiert sind,
a) $E_{H_{1/2}}$, $E_{L_{1/2}}$: höchstes besetztes Energieniveau (entspricht dem Valenzband) bzw. niedrigstes unbesetztes Energieniveau (entspricht dem Leitungsband) der Hauptsubstanz der leuchtenden Mischschicht;
b) $E_{V_{H_{1/2}}}$, $E_{V_{L_{1/2}}}$: höchstes besetztes Energieniveau (Valenzband) bzw. das niedrigste unbesetzte Energieniveau (Leitungsband) der lichtemittierenden Blockschicht;
c) $E_{V_{H_{1/2}}}$, $E_{L_{1/2}}$: höchstes besetztes Energieniveau (Valenzband) bzw. niedrigstes unbesetztes Energieniveau (Leitungsband) der elektrolumineszierenden Schicht (auf der Seite der Löcherinjektion) sind;
d) $E_{V_{H_{1/2}}}$, $E_{L_{1/2}}$: höchstes besetztes Energieniveau (Valenzband) bzw. niedrigstes unbesetztes Energieniveau (Leitungsband) der elektrolumineszierenden Schicht (auf der Seite der Elektroneninjektion), wobei im typischen Falle einer elektrolumineszierenden

WO 02/01614

PCT/DE00/04422

18

Schicht aus nur einer Schicht gilt: $E_{\text{val}0} = E_{\text{val}1}, E_{\text{con}0} = E_{\text{con}1}$

a) $E_{\text{val}0}, E_{\text{con}0}$: höchstes besetztes Energieniveau (Valenzband) bzw. niedrigstes unbesetztes Energieniveau (Leitungsband) der elektronenreichen Halbleiterschicht;

5 f) $E_{\text{val}1}, E_{\text{con}1}$: höchstes besetztes Energieniveau (Valenzband) bzw. das niedrigste unbesetzte Energieniveau (Leitungsband) der Hauptkomponente der elektronenleitenden Mischschicht;

wobei

a) $E_{\text{val}0} - E_{\text{val}1} < 0,2 \text{ eV}$; $E_{\text{con}0} - E_{\text{con}1} > 0,3 \text{ eV}$;

b) $E_{\text{val}0} > E_{\text{val}1}$; $E_{\text{con}0} < E_{\text{con}1}$ (größtenteils einige kT bei Raumtemperatur)

10 j) falls $E_{\text{val}1} > E_{\text{val}0}$ bzw. $E_{\text{con}1} < E_{\text{con}0}$ gilt, soll auch gelten: $E_{\text{val}1} > E_{\text{val}0}$ bzw. $E_{\text{con}1} < E_{\text{con}0}$ (größtenteils einige kT bei Raumtemperatur).

13. Besondere nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass sich die genannten Energieniveaus auf einen zusammengefügten Zustand der Schichten beziehen.

15

Hierzu 4 Blatt Zeichnungen

WO 02/04315

PCT/JP01/04422

1/4

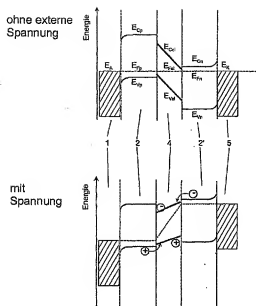


Bild 1

WO 02/43434

PCT/IB03/04402

2/4

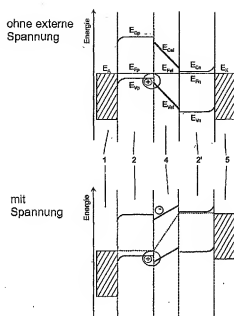


Bild 2

WG 12/43414

PCT/DE16/4422

3/4

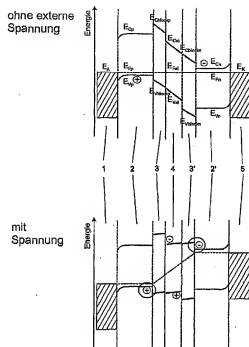


Bild 3

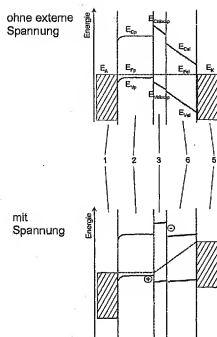


Bild 4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		Int. Application No. PCT/DE 01/04422
C. (Relevant) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of documents with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	<p>BARONSKI A ET AL: "DOPED ORGANIC LIGHT-EMITTING DIODES HAVING A 650-NM-THICK HOLE TRANSPORT LAYER"</p> <p>APPLIED PHYSICS LETTERS, AMERICAN INSTITUTE OF PHYSICS, NEW YORK, US, vol. 72, no. 17, 27 April 1998 (1998-04-27), pages 2147-2149, XP00754421</p> <p>ISSN: 0003-6953</p> <p>the whole document</p>	1,3,8,9
A	<p>—</p>	2,4,7,10-15
X	<p>BLOCHMETZ J ET AL: "LOW VOLTAGE ORGANIC LIGHT-EMITTING DIODES FEATURING DOPED PHENALOXANE AS HOLE TRANSPORT MATERIAL"</p> <p>APPLIED PHYSICS LETTERS, AMERICAN INSTITUTE OF PHYSICS, NEW YORK, US, vol. 73, no. 6, 10 August 1998 (1998-08-10), pages 729-731, XP00074933</p> <p>ISSN: 0003-6953</p> <p>page 731, column 1, line 8-30</p>	1-3,7-9
Y	<p>US 5 093 698 A (ESUSA SYON)</p> <p>3 March 1992 (1992-03-03)</p> <p>cited to the application</p> <p>abstract; figures 5-7</p>	1-4,6,8,9
A	<p>—</p>	5,7
Y	<p>MOGA T ET AL: "A BLUE-EMITTING ORGANIC ELECTROLUMINESCENT DEVICE USING A NOVEL EMITTING AMORPHOUS MOLECULAR MATERIAL, 5,5'-BIS(OLIMESITYLABOYL)-2,2'-BETHIOPHENE"</p> <p>ADVANCED MATERIALS, VCH VERLAGSGESellschaft, WEINHEIM, DE, vol. 11, no. 4, 4 March 1999 (1999-03-04), pages 285-289, XP00080271</p> <p>ISSN: 0950-0648</p> <p>cited in the application</p> <p>the whole document</p>	1-4,6,8,9
A	<p>—</p>	5,10-13
A	<p>HUNG L S ET AL: "ENHANCED ELECTRON INJECTION IN ORGANIC ELECTROLUMINESCENCE DEVICES USING AN Al/3F ELECTRODE"</p> <p>APPLIED PHYSICS LETTERS, AMERICAN INSTITUTE OF PHYSICS, NEW YORK, US, vol. 70, no. 2, 13 January 1997 (1997-01-13), pages 150-154, XP00080670</p> <p>ISSN: 0003-6953</p> <p>abstract</p>	6

Ann. No. 1/1992 (2nd Edition) of the International Patent Classification

INTERNATIONAL SEARCH REPORT				
Alternative or parent family member				
Patent document specification report		Publication date	Patent family member ID	Publication date
EP 1017118	A	05-07-2000	JP 2000196140 A	14-07-2000
			EP 1017118 A2	05-07-2000
US 5093698	A	03-03-1992	EP 0498979 A1	19-08-1992

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT Angabe zu Seite 1 (für das Patent-Prioritätsgeheimnis)				Inventar PC/DE 01/04422	
Inventarnummer Inventar-Prioritätsgeheimnis	Datum der Veröffentlichung	Mitglied der Prioritätsfamilie	Datum der Veröffentlichung		
EP 1017118 A	05-07-2000	JP 2000195140 A	14-07-2000		
		EP 1017118 A2	05-07-2000		
US 5093698 A	03-03-1992	EP 0498979 A1	19-08-1992		

フロントページの続き

- (72)発明者 ブファイファー・マルティン
 ドイツ連邦共和国、ドレスデン、シャルフェンベルガー・ストラッセ、1
- (72)発明者 レオ・カール
 ドイツ連邦共和国、ドレスデン、ヘルマンストラッセ、5
- (72)発明者 プロホヴィッツニーモート・ヤン
 ドイツ連邦共和国、ドレスデン、ルイゼンストラッセ、8
- (72)発明者 ジョウ・フシアン
 ドイツ連邦共和国、ドレスデン、アッカーマンストラッセ、19
- F ターム(参考) 3K007 AB03 AB06 DB03 FA01